

14.12.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 2 月 8 日
Date of Application:

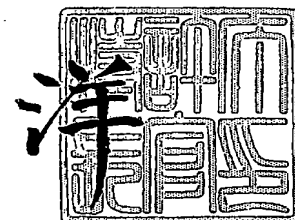
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 4 0 9 1 4 5
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 4 0 9 1 4 5]

出 願 人 ナ ト コ 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 1 月 2 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 PY20031800
【提出日】 平成15年12月 8日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C09D 4/02
C09D 5/00
C09D175/04

【発明者】
【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区二野町八番 3 号 ナトコ 株式会社 内
【氏名】 大野 富久

【発明者】
【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区二野町八番 3 号 ナトコ 株式会社 内
【氏名】 原 昌弘

【発明者】
【住所又は居所】 愛知県西加茂郡三好町大字打越字生賀山 1 8 番地 ナトコ 株式
会社 内
【氏名】 藤井 孝三

【発明者】
【住所又は居所】 愛知県西加茂郡三好町大字打越字生賀山 1 8 番地 ナトコ 株式
会社 内
【氏名】 小島 善博

【発明者】
【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区二野町八番 3 号 ナトコ 株式会社 内
【氏名】 川上 進

【特許出願人】
【識別番号】 392007566
【氏名又は名称】 ナトコ 株式会社

【代理人】
【識別番号】 100068755
【弁理士】
【氏名又は名称】 恩田 博宣

【選任した代理人】
【識別番号】 100105957
【弁理士】
【氏名又は名称】 恩田 誠

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 002956
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0018715

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

ポリカプロラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート及びそれ以外の水酸基含有(メタ)アクリレートを必須成分とする単量体混合物を共重合させてなる水酸基を有する(メタ)アクリル樹脂(A)と、イソシアネート基を複数有するポリイソシアネート化合物(B)とよりなる塗料組成物であって、

前記水酸基含有(メタ)アクリレートの水酸基は1級水酸基であり、(メタ)アクリル樹脂(A)の水酸基価は125～145であることを特徴とする塗料組成物。

【請求項 2】

前記ポリカプロラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートは、カプロラクトンの繰返し単位数の平均値が1～3である請求項1に記載の塗料組成物。

【請求項 3】

前記ポリカプロラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートは、ポリカプロラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリレートである請求項1又は請求項2に記載の塗料組成物。

【請求項 4】

前記単量体混合物中には環状骨格を有する単量体を含有し、その環状骨格を有する単量体の配合量が単量体混合物中に10質量%以下である請求項1から請求項3のいずれか一項に記載の塗料組成物。

【請求項 5】

更に、3個以上の水酸基を有するラクトンポリオール(C)を含有する請求項1から請求項4のいずれか一項に記載の塗料組成物。

【書類名】明細書

【発明の名称】塗料組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、被塗装物の表面に塗工されて得られる塗膜の耐汚染性を向上させることができ、塗膜外観をはじめとする塗料性能を良好に発揮することができる塗料組成物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、塗膜外観を長期間保持することができるような高耐久化志向が強まっており、そのような高耐久化の阻害要因としては特に擦傷による塗膜外観の低下が挙げられる。このような擦傷による塗膜外観の低下の問題を解決するために次のような技術が提案されている。すなわち、ラク톤を有するアクリル樹脂とメラミンとを架橋させて得られた塗料組成物が知られている（特許文献1を参照）。また、ラク톤を有するアクリル樹脂（2級水酸基含有）とイソシアネートとを架橋させて得られた塗料組成物が知られている（特許文献2を参照）。更に、低ラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステルを用いて得られるアクリルポリオール樹脂と、ポリイソシアネート化合物とを含有する硬化性樹脂組成物が知られている（特許文献3を参照）。

【特許文献1】特許第2861146号公報（第2頁及び第3頁）

【特許文献2】特開平3-160049号公報（第2頁及び第3頁）

【特許文献3】特開2002-167423号公報（第2頁及び第20～24頁）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

ところが、特許文献1に記載の技術は、架橋剤としてメラミンを使用していることから、塗膜が必要以上に硬くなり、耐チップング性、耐擦傷性等が不十分であるため、塗料組成物を被塗装物に塗工して得られた塗装物品の塗膜外観が低いという問題があった。また、特許文献2に記載の技術は、具体的に使用されているアクリル樹脂が2級の水酸基を有しているため、イソシアネートとの反応性が低く、硬化が不十分となりやすく、塗膜の耐擦傷性、耐チップング性のほか、耐汚染性が低いという問題があった。更に、特許文献3に記載の技術は、実施例で具体的に使用されているアクリルポリオール樹脂の水酸基価が過度に小さいか或は大きいものであり、イソシアネートとの反応後に水酸基又はイソシアネート基が残存して未硬化部分が生じ、塗膜の耐汚染性が低くなるという問題があった。

【0004】

本発明は、このような従来技術に存在する問題点に着目してなされたものである。その目的とするところは、塗膜の耐汚染性を向上させることができ、塗膜外観をはじめとする塗料性能を良好に発揮することができる塗料組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

上記の目的を達成するために、請求項1に記載の発明の塗料組成物は、ポリカプロラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート及びそれ以外の水酸基含有（メタ）アクリレートを必須成分とする単量体混合物を共重合させてなる水酸基を有する（メタ）アクリル樹脂（A）と、イソシアネート基を複数有するポリイソシアネート化合物（B）とよりなる塗料組成物であって、前記水酸基含有（メタ）アクリレートの水酸基は1級水酸基であり、（メタ）アクリル樹脂（A）の水酸基価は125～145であることを特徴とするものである。

【0006】

請求項2に記載の発明の塗料組成物は、請求項1に記載の発明において、前記ポリカプロラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートは、カプロラク톤の繰返し単位数の平均値が1～3である。

【0007】

請求項3に記載の発明の塗料組成物は、請求項1又は請求項2に記載の発明において、前記ポリカプロラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートは、ポリカプロラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリレートである。

【0008】

請求項4に記載の発明の塗料組成物は、請求項1から請求項3のいずれか一項に記載の発明において、前記単量体混合物中には環状骨格を有する単量体を含有し、その環状骨格を有する単量体の配合量が単量体混合物中に10質量%以下である。

【0009】

請求項5に記載の発明の塗料組成物は、請求項1から請求項4のいずれか一項に記載の発明において、更に3個以上の水酸基を有するラクトンポリオール(C)を含有する。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、次のような効果を発揮することができる。

請求項1に記載の発明の塗料組成物によれば、塗膜の耐汚染性を向上させることができ、塗膜外観をはじめとする塗料性能を良好に発揮することができる。

【0011】

請求項2に記載の発明の塗料組成物では、ポリカプロラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートは、カプロラクトンの繰り返し単位数の平均値が1～3という小さい値に設定されている。このため、請求項1に係る発明の効果に加え、耐擦傷性及び耐衝撃性を高め、塗膜外観を向上させることができる上に、耐汚染性を向上させることができる。

【0012】

請求項3に記載の発明の塗料組成物では、ポリカプロラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートは、ポリカプロラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリレートである。このため、請求項1又は請求項2に係る発明の効果に加え、耐衝撃性を高め、塗膜外観を向上させることができる。

【0013】

請求項4に記載の発明の塗料組成物では、環状骨格を有する単量体の比率が単量体混合物中に10質量%以下である。このため、請求項1から請求項3のいずれかに係る発明の効果に加え、耐擦傷性を高め、塗膜外観を向上させることができる。

【0014】

請求項5に記載の発明の塗料組成物では、更に、ラクトンテトラオール等の3個以上の水酸基を有するラクトンポリオール(C)を含有する。このため、請求項1から請求項4のいずれかに係る発明の効果に加え、耐擦傷性、耐チップング性及び耐衝撃性を高め、塗膜外観を向上させることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

以下、本発明の塗料組成物の実施形態について詳細に説明する。

本実施形態の塗料組成物は、ポリカプロラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート及びそれ以外の水酸基含有(メタ)アクリレートを必須成分とする単量体混合物を共重合させてなる水酸基を有する(メタ)アクリル樹脂(A)と、イソシアネート基を複数有するポリイソシアネート化合物(B)とよりなるものである。ここで、前記水酸基含有(メタ)アクリレートの水酸基は1級水酸基であり、(メタ)アクリル樹脂(A)の水酸基価は125～145である。この塗料組成物は、通常主剤としての(メタ)アクリル樹脂(A)と、硬化剤としてのポリイソシアネート化合物(B)との2液型として使用されるが、ポリイソシアネート化合物(B)としてブロックポリイソシアネートを用いる場合には1液型として使用される。尚、本明細書では、アクリルとメタクリルを(メタ)アクリルと総称する。

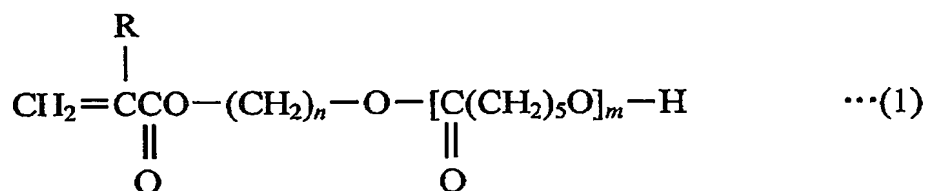
【0016】

まず、(メタ)アクリル樹脂(A)について説明する。

この(メタ)アクリル樹脂は、ポリカプロラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート及びそれ以外の水酸基含有(メタ)アクリレートを必須成分とする単量体混合物を共重合させることによって得られる。ポリカプロラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートは、塗料組成物から形成される塗膜の耐擦傷性及び耐チップング性を向上させるために配合される。ポリカプロラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートは、下記一般式(1)で表される化合物である。このポリカプロラクトン変性アルキル(メタ)アクリレートの具体例としては、ポリカプロラクトン変性ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ポリカプロラクトン変性ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ポリカプロラクトン変性ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。アルキレン基の炭素数 n は、製造の容易性、入手の容易性等の観点から、1~4が好ましく、2が最も好ましい。尚、カプロラクトンは、 ϵ -カプロラクトン、トリメチルカプロラクトン又はこれらの混合物をいう。

【0017】

【化1】



但し、Rは水素又はメチル基、アルキレン基(メチレン基)の炭素数 n は1~10の整数及びカプロラクトンの繰り返し単位数 m は1~25の整数である。

【0018】

前記ポリカプロラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートは、塗膜の耐擦傷性及び耐衝撃性を高め、塗膜外観及び耐汚染性を向上させるために、カプロラクトンの繰り返し単位数 m の平均値が好ましくは1~3、更に好ましくは2~3である。カプロラクトンの繰り返し単位数 m の平均値が3を越える場合、カプロラクトンの繰り返し部分が長くなって塗膜の強度が低下し、塗膜の耐擦傷性及び耐衝撃性が低くなり、塗膜外観及び耐汚染性も低下する。前記ポリカプロラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとしては、耐衝撃性を高め、塗膜外観を向上させるために、ポリカプロラクトン変性ヒドロキシアルキルメタクリレートより重合体のガラス転移温度の高いポリカプロラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリレートであることが好ましい。

【0019】

前記水酸基含有(メタ)アクリレートは、ポリイソシアネート化合物との反応性を高めて塗膜の耐汚染性を向上させるために配合される。水酸基含有(メタ)アクリレートの水酸基は1級水酸基であることにより、(メタ)アクリル樹脂とポリイソシアネート化合物との反応性が高く、塗膜の耐擦傷性、耐チップング性及び耐汚染性を向上させることができる。これに対して、水酸基含有(メタ)アクリレートの水酸基がヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等の2級水酸基である場合には、アクリル樹脂とポリイソシアネート化合物との反応性が低く、塗膜の耐擦傷性、耐チップング性及び耐汚染性も低い。1級水酸基を含有する(メタ)アクリレートとしては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0020】

単量体混合物中には、上記の必須成分以外に環状骨格を有する単量体、その他の単量体、更には重合開始剤、重合溶媒等が配合される。環状骨格を有する単量体は、塗膜の耐擦傷性を高め、塗膜外観を向上させるために配合され、具体的にはシクロヘキシル(メタ)アクリレート、スチレン等が用いられる。環状骨格を有する単量体の配合割合は、塗膜の耐擦傷性を高め、塗膜外観を向上させるために、単量体混合物中に10質量%以下である

ことが好ましい。該単量体の配合割合が10質量%を越えると、塗膜の耐擦傷性が低下し、塗膜外観が損なわれやすくなる。

【0021】

その他の単量体は重合反応性を調整し、目的とする塗膜の物性を向上させるために配合され、具体的には、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸、マレイン酸等が使用される。重合開始剤としては、1, 1'-アゾビス-1-シクロヘキサンカルボニトリル、アゾビス-2-メチルブチロニトリル、 α -ブチルヒドロパーオキシド等が用いられる。重合溶媒としてはベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素、アセトン、メチルイソブチルケトン等のケトン、酢酸エチル等のエステル、ジオキサン等のエーテル等が用いられる。

【0022】

そして、単量体混合物を常法に従って加熱重合することによって目的とする（メタ）アクリル樹脂（A）が得られる。得られた（メタ）アクリル樹脂（A）の水酸基価は125～145であり、130～145であることが好ましい。（メタ）アクリル樹脂（A）の水酸基価が125未満の場合には、ポリイソシアネート化合物との反応性が不足し、塗膜の耐汚染性を向上させることができない。一方、（メタ）アクリル樹脂（A）の水酸基価が145を越える場合には、水酸基価が高過ぎることから、ポリイソシアネート化合物と反応しない水酸基が残存して、その未硬化部分によって塗膜外観が損なわれ、塗膜としての機能を果たすことができなくなる。

【0023】

続いて、ポリイソシアネート化合物（B）について説明する。

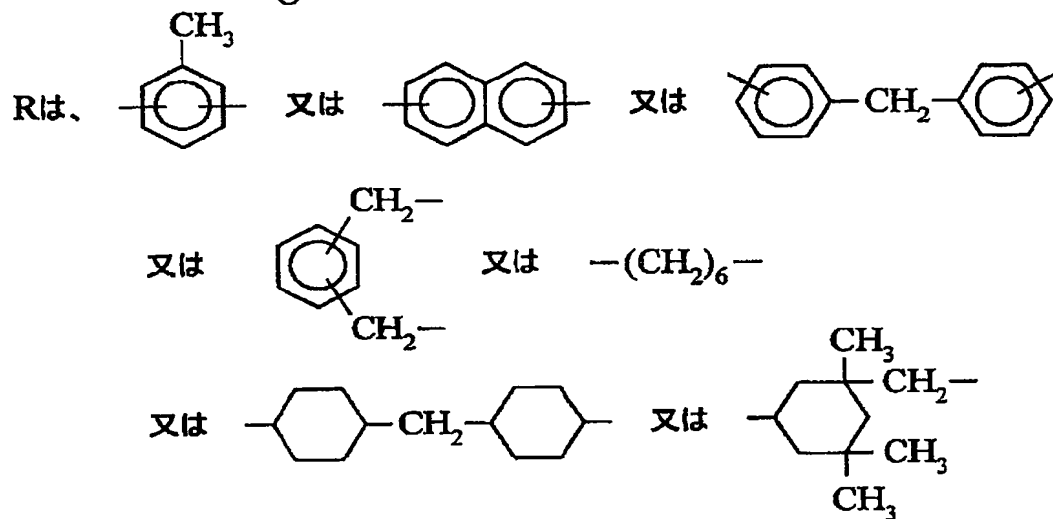
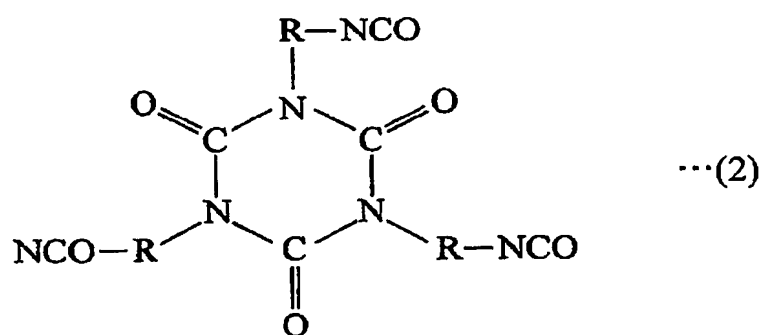
このポリイソシアネート化合物は、1分子中に複数個のイソシアネート基を有する有機化合物であり、ポリイソシアネート化合物1分子中に含まれるイソシアネート基の数は3個以上であることが好ましい。係るポリイソシアネート化合物はポリカプロラクトン変性ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートと反応して架橋構造を形成することができ、塗膜の物性を向上させることができる。

【0024】

1分子中にイソシアネート基を2個有するポリイソシアネート化合物としては、トリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、ジフェニルメタレンジイソシアネート、イソホロレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、メチル-2, 6-ジイソシアネートヘキサノエート、ノルボルナレンジイソシアネート等のジイソシアネートモノマーが挙げられる。1分子中に3個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物としては、ジイソシアネートモノマーをイソシアヌレート変性させた下記一般式（2）で表される化合物、ジイソシアネートモノマーをアダクト変性させた下記一般式（3）で表される化合物、ジイソシアネートモノマーをビウレット変性させた下記一般式（4）で表される化合物、2-イソシアネートエチル-2, 6-ジイソシアネートカプロエート、トリアミノノナントリイソシアネート等のイソシアネートプレポリマーが挙げられる。

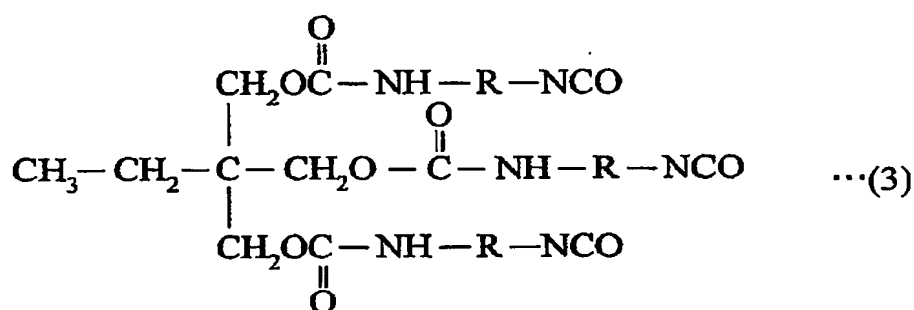
【0025】

【化2】



【0026】

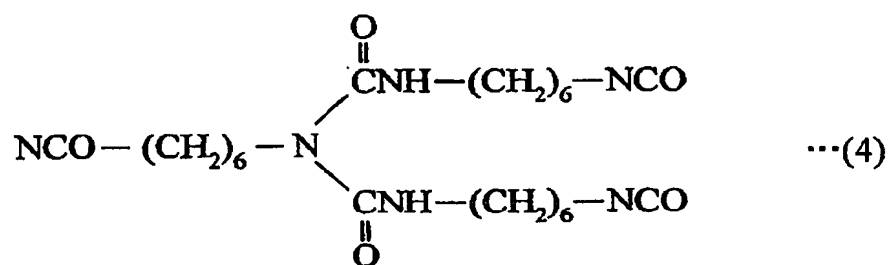
【化3】



Rは上記一般式(1)の場合と同じ

【0027】

【化4】



更に、ポリイソシアネート化合物としてイソシアネート基をブロック化剤でブロック（封鎖）したブロックポリイソシアネートを使用することにより、塗料組成物を1液型として使用することができる。即ち、ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基がブロック化剤でブロックされているため、水酸基を有する（メタ）アクリル樹脂と反応することなく、1液で安定に存在することができる。そして、塗料組成物を被塗装物に塗工後に加熱することにより、ブロックポリイソシアネートが分解反応してイソシアネート基が生成し、そのイソシアネート基と（メタ）アクリル樹脂の水酸基とが反応することで塗膜が硬化する。ブロックポリイソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレートタイプのブロックイソシアネート等が挙げられる。ブロック化剤としては、フェノール系、オキシム系、アルコール系等の化合物が挙げられる。

【0028】

塗料組成物は、上記のようにして得られる（メタ）アクリル樹脂（A）とポリイソシアネート化合物（B）とにより得られるが、更に必要に応じてラクトンポリオール（C）、紫外線吸収剤、光安定剤、溶剤等が配合される。ラクトンポリオール（C）は、塗膜の耐汚染性を損なうことなく、耐擦傷性、耐チップング性及び耐衝撃性を高め、塗膜外観を向上させるために配合され、具体的には3個以上の水酸基を有するラクトンポリオール（C）が好ましく、4個の水酸基を有するラクトンテトラオールがより好ましい。ラクトンポリオール（C）の数平均分子量は350～1500であることが好ましい。数平均分子量が350未満の場合には分子量当りの水酸基の数が多くなり過ぎ、数平均分子量が1500を越える場合には分子量当りの水酸基の数が少なくなり過ぎ、ポリイソシアネート化合物との反応に偏りが生じて好ましくない。

【0029】

紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系の化合物が用いられる。光安定剤としては、ピペリジン系、ヒンダードアミン系の化合物が用いられる。溶剤としては、アルコール類、エステル類、芳香族類等の化合物が用いられる。そして、この塗料組成物を被塗装物の表面に塗工した後、常温で乾燥するか、又は加熱して乾燥することにより、被塗装物表面に塗膜が形成される。（メタ）アクリル樹脂（A）の水酸基とポリイソシアネート化合物（B）のイソシアネート基との反応は、反応温度が好ましくは常温～100℃、反応時間が好ましくは1～10時間である。塗工の方法は常法に従えばよく、エアスプレー法、エアレススプレー法、静電塗装法、ロールコーター法、フローコーター法、スピニング法等の方法が採用される。得られる塗膜の厚さは1～100μm程度が好ましい。このようにして、（メタ）アクリル樹脂（A）のヒドロキシ基とポリイソシアネート化合物（B）のイソシアネート基とが反応してウレタン（メタ）アクリレートが生成される。

【0030】

以上説明した塗料組成物（コーティング剤）の用途としては、耐汚染性、塗膜外観をはじめとする塗料性能を要求される分野で好適に使用することができる。具体的には、携帯電話、腕時計、コンパクトディスク、光ディスク、オーディオ機器、OA機器等の電気電子機器；タッチパネル、ブラウン管の反射防止板等の電子材料部品；冷蔵庫、掃除機、電子レンジ等の家電製品；メーターパネル、ダッシュボード等の自動車の内装；プレコートメタル鋼板；自動車のボディ、バンパー、スポイラー、ドアノブ、ハンドル、ヘッドランプ、オートバイのガソリントank、メッキ・蒸着又はスパッタリングが施されたアルミホイールやドアミラー等の自動車部品；カーポートの屋根、採光屋根；ポリ塩化ビニル、アクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ABS樹脂等のプラスチック成形品；階段、床、机、椅子、タンス、その他の家具等の木工製品；布、紙、サングラス、矯正用メガネレンズ等に塗工して使用される。

【0031】

さて、塗料組成物を調製するためには、まずポリカプロラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート及びそれ以外の水酸基含有（メタ）アクリレートを必須成分とする単量体混合物を共重合させることによって（メタ）アクリル樹脂（A）を合成する。得られた（メタ）アクリル樹脂（A）とポリイソシアネート化合物（B）とを混合することにより塗料組

成物が得られる。この塗料組成物を被塗装物の表面に塗工して常温で乾燥硬化させるか、又は加熱して乾燥硬化させることにより、被塗装物表面に塗膜が形成される。

【0032】

この場合、(メタ)アクリル樹脂を形成する水酸基含有(メタ)アクリレートの水酸基は1級水酸基であることから、2級水酸基に比べて(メタ)アクリル樹脂とポリイソシアネート化合物との反応性が高く、硬化が十分に進み、塗膜の耐擦傷性、耐チッピング性及び耐汚染性を向上させることができる。しかも、(メタ)アクリル樹脂(A)の水酸基価は125～145の範囲に設定されているため、(メタ)アクリル樹脂の水酸基とポリイソシアネート化合物とがほとんど過不足なく反応して硬化し、塗膜表面の汚染を抑制できる耐汚染性をはじめとする塗料性能を発揮することができ、従って塗膜外観を良好に保つことができる。

【0033】

更に、塗膜は(メタ)アクリル樹脂をベース樹脂としていることから耐候性に優れると共に、その(メタ)アクリル樹脂がポリイソシアネート化合物によって架橋硬化されていることから、塗膜の耐薬品性を向上させることもできる。

【0034】

以上の実施形態によって発揮される効果について、以下に記載する。

・ 実施形態の塗料組成物は、ポリカプロラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート及び水酸基含有(メタ)アクリレートを含む単量体混合物を共重合させてなる(メタ)アクリル樹脂(A)と、ポリイソシアネート化合物(B)とを反応させて得られるものである。そして、水酸基含有(メタ)アクリレートの水酸基は1級水酸基であり、(メタ)アクリル樹脂(A)の水酸基価は125～145である。このため、塗料組成物を被塗装物に塗工して得られる塗膜の耐汚染性を向上させることができ、塗膜外観をはじめとする塗料性能を良好に発揮することができる。

【0035】

・ また、(メタ)アクリル樹脂(A)を形成するポリカプロラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートは、カプロラクTONの繰返し単位数の平均値が1～3という小さい値に設定されている。このため、塗膜の耐擦傷性及び耐衝撃性を高め、耐汚染性を向上させることができると共に、塗膜外観を向上させることができる。

【0036】

・ 更に、ポリカプロラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートは、ポリカプロラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリレートであることにより、塗膜の耐衝撃性を高め、塗膜外観を向上させることができる。

【0037】

・ また、単量体混合物中において、環状骨格を有する単量体の比率が単量体混合物中に10質量%以下に設定することにより、塗膜の耐擦傷性を高め、塗膜外観を向上させることができる。

【0038】

・ 単量体混合物中に更にラクTONテトラオール等の3個以上の水酸基を有するラクTONポリオール(C)を含有させることにより、塗膜の耐擦傷性、耐チッピング性及び耐衝撃性を高め、塗膜外観を向上させることができる。

【実施例】

【0039】

(合成例1～15、実施例1～18及び比較例1～6)

以下、合成例、実施例及び比較例を挙げて前記実施形態を更に具体的に説明する。なお、以下の各例における略号は次のとおりである。また、部は質量部を、%は質量%を表す。

【0040】

D170N：タケネートD170N(三井武田ケミカル株式会社製、NCO含有量=20.9%、固形分=100%)、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート変性タイプ。

D110N: タケネート D110N (三井武田ケミカル株式会社製、NCO 含有量=11.5%、固形分=75%)、キシリレンジイソシアネートの TMP アダクトタイプ。

【0041】

D140N: タケネート D140N (三井武田ケミカル株式会社製、NCO 含有量=10.8%、固形分=75%)、イソホロンジイソシアネートの TMP アダクトタイプ。

VPLS 2253: デスモジュール VPLS 2253 (住化バイエルウレタン株式会社製、NCO 含有量=10.5%、固形分=75%)、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレートタイプのブロックイソシアネート。

【0042】

ラクトンテトラオール 405: ラクトンテトラオール (ダイセル化学株式会社製、プラクセル 405、分子量 500)。

ラクトンテトラオール 410D: ラクトンテトラオール (ダイセル化学株式会社製、プラクセル 410D、分子量 1000)。

【0043】

ラクトントリオール 305: ラクトントリオール (ダイセル化学株式会社製、プラクセル 305、分子量 500)。

ラクトントリオール 312: ラクトントリオール (ダイセル化学株式会社製、プラクセル 312D、分子量 1250)。

【0044】

ラクトントリオール 410D: ラクトントリオール (ダイセル化学株式会社製、プラクセル 320、分子量 2000)。

(合成例 1、(メタ) アクリル樹脂の調製)

攪拌機、温度計、コンデンサー及び窒素ガス導入管を備えた 500 ml 容のフラスコにメチルイソブチルケトン 100 質量部 (以下、単に部という) を仕込み、110℃まで昇温した。これとは別に、メタクリル酸メチル 26 部、メタクリル酸ブチル 18 部、ポリカプロラクトン変性ヒドロキシエチルアクリレート (ダイセル化学工業株式会社製、プラクセル FA2D) 35 部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 20 部、メタクリル酸 1 部、1, 1'-アゾビス-1-シクロヘキサンカルボニトリル (大塚化学株式会社製、ACHN) 2 部を混合した。この混合モノマーを 2 時間かけて滴下し、3 時間反応させた。

【0045】

その後、メチルイソブチルケトン 5 部、1, 1'-アゾビス-1-シクロヘキサンカルボニトリル 0.1 部、アゾビス-2-メチルブチロニトリル (日本ヒドラジン工業株式会社製、ABN-E) 0.1 部を滴下し、1 時間反応させた。さらにメチルイソブチルケトン 5 部、1, 1'-アゾビス-1-シクロヘキサンカルボニトリル 0.1 部、アゾビス-2-メチルブチロニトリル 0.1 部を滴下し、2 時間反応させて、(メタ) アクリル樹脂 A1 を得た。(メタ) アクリル樹脂 A1 は、固形分 47.6%、水酸基価 68 (固形分換算 143) であった。

【0046】

(メタ) アクリル樹脂の調製方法は、重合開始剤、溶剤等が同一なので、以下の合成例では単量体の配合を示す。固形分はすべて 47.6% である。

(合成例 2~15)

合成例 1 において、単量体の種類及び水酸基価を表 1 及び表 2 に示すように変更した以外は、合成例 1 と同様にしてアクリル樹脂を調製した。

【0047】

(比較合成例 1 及び 2)

環状骨格を有する単量体の使用量を表 1 に示すように 10% より多くなるように配合した以外は、合成例 1 と同様にしてアクリル樹脂を調製した。

【0048】

【表 1】

	合成例 1	合成例 2	合成例 3	合成例 4	合成例 5	合成例 6	合成例 7	合成例 8	合成例 9
MMA	26	26	18	18	30	26	30	25	27
BMA	18	18	18	18	24	18	21	17	21
FA1	—	—	—	—	—	—	35	—	—
FA2D	35	35	35	35	20	—	—	—	35
FM2	—	—	—	—	—	35	—	—	—
FA3	—	—	—	—	—	—	—	35	—
2-HEMA	20	—	20	20	25	20	13	22	16
HPMA	—	20	—	—	—	—	—	—	—
2-HPMA	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CHMA	—	—	8	—	—	—	—	—	—
STY	—	—	—	8	—	—	—	—	—
MAA	1	1	1	1	1	1	1	1	1
水酸基価	143	135	143	143	140	141	141	138	126

【0049】

【表 2】

	合成例 10	合成例 11	合成例 12	合成例 13	合成例 14	合成例 15
MMA	25	25	30	24	26	28
BMA	7	7	25	17	18	18
FA1	—	—	—	—	—	—
FA2D	35	35	35	35	35	30
FM2	—	—	—	—	—	—
FA3	—	—	—	—	—	—
2-HEMA	20	20	9	23	—	15
HPMA	—	—	—	—	—	—
2-HPMA	—	—	—	—	20	—
CHMA	12	—	—	—	—	—
STY	—	12	—	—	—	8
MAA	1	1	1	1	1	1
水酸基価	143	143	96	156	135	114

(実施例 1)

合成例 1 で得られた (メタ) アクリル樹脂 A 1 を 77 部、ラクトンテトラオール (ダイセル化学株式会社製、プラクセル 410D、水酸基価 224) 10 部、紫外線吸収剤 (チバガイギー株式会社製、チヌビン 400) 0.4 部、光安定剤 (チバガイギー株式会社製、チヌビン 123) 0.4 部、MIBK 12.2 部を混合し、主剤とした。次に、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート変性タイプ (三井武田ケミカル株式会社製タケネート D-170N、NCO% = 20.9%) 53 部、酢酸ブチル 47 部を混合し硬化剤とした。主剤と硬化剤とを質量比で 2 : 1 で調合し、試作塗料組成物 a とした。固形分は 47.6% であった。以下の各例においても、(メタ) アクリル樹脂の調製方法は同一なので、固形分はすべて 47.6% である。

【0050】

(実施例 2 ~ 18)

アクリル樹脂、ラクトンポリオール、ポリイソシアネート、溶剤及び光安定剤について、それらの種類及び量を表 3 に示すように変更した以外は実施例 1 と同様にして塗料組成物を得た。

【0051】

(比較例1)

アクリルメラミン塗料(ナトコ株式会社製、アクリストクリヤー)を比較例1とした。

(比較例2)

アクリルウレタン塗料(ナトコ株式会社製、ガメロンクリヤー)を比較例2とした。

【0052】

(比較例3~6)

アクリル樹脂、ラクトンポリオール、ポリイソシアネート、溶剤及び光安定剤について、それらの種類及び量を表3に示すように変更した以外は実施例1と同様にして塗料組成物を得た。

【0053】

【表3】

実施例 又は 比較例	(メタ)アクリル 樹脂	ラクトン ポリオール	ポリイソシア ネート	MIBK	酢酸ブチル	チヌピン400	チヌピン123
実施例1	合成例1: 77部	テトラオール 410D:10	D170N: 26.5部	12.2部	23.5部	0.4部	0.4部
実施例2	合成例1: 77部	テトラオール 405:10部	D170N: 26.5部	12.2部	23.5部	0.4部	0.4部
実施例3	合成例1: 77部	トリオール 305:10部	D170N: 26.5部	12.2部	23.5部	0.4部	0.4部
実施例4	合成例1: 77部	トリオール 312:10部	D170N: 26.5部	12.2部	23.5部	0.4部	0.4部
実施例5	合成例1: 77部	テトラオール 410D:10	D110N: 53部	12.2部	—	0.4部	0.4部
実施例6	合成例1: 77部	テトラオール 410D:10	D140N: 53部	12.2部	—	0.4部	0.4部
実施例7	合成例1: 77部	テトラオール 410D:10	VPLS2253 :53部	12.2部	—	0.4部	0.4部
実施例8	合成例1: 77部	—	D170N: 26.5部	12.2部	23.5部	0.4部	0.4部
実施例9	合成例2: 77部	テトラオール 410D:10	D170N: 26.5部	12.2部	23.5部	0.4部	0.4部
実施例10	合成例3: 77部	テトラオール 410D:10	D170N: 26.5部	12.2部	23.5部	0.4部	0.4部
実施例11	合成例4: 77部	テトラオール 410D:10	D170N: 26.5部	12.2部	23.5部	0.4部	0.4部
実施例12	合成例5: 77部	テトラオール 410D:10	D170N: 26.5部	12.2部	23.5部	0.4部	0.4部
実施例13	合成例6: 77部	テトラオール 410D:10	D170N: 26.5部	12.2部	23.5部	0.4部	0.4部
実施例14	合成例7: 77部	テトラオール 410D:10	D170N: 26.5部	12.2部	23.5部	0.4部	0.4部
実施例15	合成例8: 77部	テトラオール 410D:10	D170N: 26.5部	12.2部	23.5部	0.4部	0.4部
実施例16	合成例9: 77部	テトラオール 410D:10	D170N: 26.5部	12.2部	23.5部	0.4部	0.4部
実施例17	合成例10: 77部	テトラオール 410D:10	D170N: 26.5部	12.2部	23.5部	0.4部	0.4部
実施例18	合成例11: 77部	テトラオール 410D:10	D170N: 26.5部	12.2部	23.5部	0.4部	0.4部
比較例3	合成例12: 77部	テトラオール 410D:10	D170N: 26.5部	12.2部	23.5部	0.4部	0.4部
比較例4	合成例13: 77部	テトラオール 410D:10	D170N: 26.5部	12.2部	23.5部	0.4部	0.4部
比較例5	合成例14: 77部	テトラオール 410D:10	D170N: 26.5部	12.2部	23.5部	0.4部	0.4部
比較例6	合成例15: 77部	テトラオール 410D:10	D170N: 26.5部	12.2部	23.5部	0.4部	0.4部

次に、上記の実施例及び比較例で調製された塗料組成物について、以下に示す方法で塗膜外観、耐擦傷性、耐衝撃性、耐汚染性及び耐候性を測定した。それらの試験結果を表4に示した。

<試験板作成工程>

1) ボンデ鋼板(日本テストパネル株式会社製)にアクリルメラミン塗料白(ナトコ株式会社製)をエアスプレーにて乾燥時の膜厚が $20\mu\text{m}$ となるように塗装した。

【0054】

2) その塗膜を 130°C で10分間乾燥させた。

3) 次いで、実施例1～実施例18並びに比較例1及び2の塗料組成物を所定量のシンナーにて希釈し、乾燥時の膜厚が $15\mu\text{m}$ となるように塗装した。

【0055】

4) すべて 130°C で20分間乾燥させ、テストピースとした。

<試験項目>

塗膜外観: 塗膜の表面状態を目視にて観察し、判断した(良好:○、悪い:×で判定)。

【0056】

耐擦傷性: スチールウール#0000、500g荷重にて、50回及び100回擦った後の、光沢保持率(60° 鏡面反射率)を測定した。

耐衝撃性: テストピースを -10°C とし、デュポン製衝撃試験機にて直径 $1/4$ インチ、荷重500gで500cmの距離にて試験を行い、次のような基準で評価した。塗膜が割れない:○、塗膜がやや割れる:△、塗膜が割れる:×。

【0057】

耐汚染性: テストピースに5mmの厚さでグリース(昭和シェル石油株式会社製、レチナックスグリースCL1)を均一に塗布した。そのテストピースを 50°C で24時間放置し、その後石油ベンジンにてグリースを取り除いた。次いで、テストピースをサンシャイン・ウエザオメーター中に24時間保持した。得られたテストピースについて色差変化を測定した。

【0058】

耐候性: テストピースをサンシャインウエザオメーター中に2000時間保持した後の光沢保持率(%)及び色差を測定した。

【0059】

【表 4】

実施例	塗膜外観	耐擦傷性		耐衝撃性	耐汚染性	耐候性	
		50往復	150往復			光沢保持率	色差
実施例1	○	96	75	○	3.5	83	0.51
実施例2	○	96	71	○	2.4	81	0.66
実施例3	○	—	66	○	4.1	84	0.75
実施例4	○	97	72	○	4.9	79	0.98
実施例5	○	94	64	○	3.2	85	1.21
実施例6	○	95	63	○	3.3	86	0.81
実施例7	○	97	77	○	3.7	83	0.52
実施例8	○	92	64	○	2.9	81	0.88
実施例9	○	94	70	○	3.6	79	0.51
実施例10	○	90	72	○	3.2	88	0.59
実施例11	○	92	73	○	3.5	81	0.57
実施例12	○	83	65	○	2.9	85	0.66
実施例13	○	94	71	△	3.0	84	0.56
実施例14	○	89	62	△	2.6	86	0.88
実施例15	○	95	76	○	3.8	88	0.74
実施例16	○	96	72	○	4.9	82	1.06
実施例17	○	68	49	○	3.8	79	0.58
実施例18	○	66	51	○	3.6	78	0.60
比較例1	○	72	42	×	3.2	81	0.85
比較例2	○	65	38	△	3.9	64	2.34
比較例3	○	95	70	○	7.6	80	1.12
比較例4	×	94	69	△	2.9	74	0.53
比較例5	○	90	58	△	5.8	77	0.58
比較例6	○	86	70	○	7.2	76	0.53

表 4 に示したように、実施例 1～18 では耐汚染性をはじめ、塗膜外観、耐擦傷性、耐衝撃性及び耐候性がいずれも良好であった。具体的には、実施例 1、3 及び 4 の比較から、ラクトンポリオールについて、テトラオールの方がトリオールよりも耐汚染性が良好であった。更に、実施例 3 及び 4 の比較から、ラクトンポリオールの分子量が大きい方が耐汚染性が悪い結果であった。実施例 1、5、6 及び 7 の比較から、用いた硬化剤のポリイソシアネートの種類が変わっても、性能はほぼ維持された。実施例 1 及び 8 の比較から、ラクトンポリオールを併用することにより、耐擦傷性が向上した。実施例 9 及び 16 の比較から、水酸基価の高い実施例 9（水酸基価 135）の方が水酸基価の低い実施例 16（水酸基価 126）よりも耐汚染性及び耐候性が良好であった。

【0060】

実施例 1、10、11、17 及び 18 の比較から、アクリル樹脂に環状骨格を有する単量体を 10% 以下で使用しても性能はほぼ維持されるが、該単量体の共重合量が 10% を越えると、耐擦傷性が低下する傾向にあった。実施例 1 及び 13 の比較から、ポリカプロラクトン変性アクリレートと、ポリカプロラクトン変性メタクリレートとの差は小さいが、アクリレートの方がやや耐衝撃性に優れていた。実施例 1、14、15 及び 16 の比較から、アクリル樹脂のカプロラクトンの繰返し単位数の平均値については 2～3 が性能的に優れていた。カプロラクトンの繰返し単位数の平均値が 1 であるとやや耐衝撃性が低下する傾向にあった。

【0061】

これに対し、比較例 1 及び 2 の一般的なアクリルメラミン塗料やアクリルウレタン塗料では、耐擦傷性及び耐衝撃性が不十分であった。比較例 3 及び 6 では、実施例 1 に比べてアクリル樹脂の水酸基価が低いため、耐汚染性が悪くなった。比較例 4 では実施例 1 に比べてアクリル樹脂の水酸基価が高過ぎることから、塗膜外観が損なわれ、塗膜としての機能

を果たすことができなかった。比較例 5 では実施例 1 に比べて、アクリル樹脂に 2 級水酸基含有単量体を使用しているため、耐汚染性及び耐擦傷性が悪化した。

【0062】

尚、前記実施形態は、次のように変更して具体化することも可能である。

- ・ ポリカプロラクトン変性ヒドロキシアシル(メタ)アクリレートとして、カプロラクトンの繰り返し単位数の平均値が異なるものを組合せて使用することもできる。

【0063】

- ・ 塗料組成物には長鎖アルールを加えるようにしてもよい。このようにすると、塗膜の表面滑性が向上し、その結果耐擦傷性も向上し、帯電防止効果も付与することができる。

【0064】

- ・ 塗料組成物にシリコン系化合物又はフッ素系化合物を加えるようにしてもよい。このようにすると、塗膜の表面滑性が向上し、その結果耐擦傷性も向上する。
- ・ 塗料組成物を被塗装物の表面に塗工して乾燥硬化させる手段として、紫外線、電子線等の活性エネルギー線を利用することもできる。

【0065】

更に、前記実施形態より把握できる技術的思想について以下に記載する。

- ・ 前記ラクトンポリオール (C) の数平均分子量が 350～1500 である請求項 5 に記載の塗料組成物。このように構成した場合、ポリイソシアネート化合物との反応性を適切に維持でき、塗膜の耐汚染性及び塗膜外観をはじめとする塗料性能を向上させることができる。

【0066】

- ・ 前記ポリイソシアネート化合物 (B) は、イソシアネート基がブロック化されたポリイソシアネート化合物であることを特徴とする請求項 1 から請求項 5 のいずれか一項に記載の塗料組成物。このように構成した場合、塗料組成物を 1 液型として使用することができる。

【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 塗膜の耐汚染性を向上させることができ、塗膜外観をはじめとする塗料性能を良好に発揮することができる塗料組成物を提供する。

【解決手段】 塗料組成物は、ポリカプロラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート及びそれ以外の水酸基含有(メタ)アクリレートを必須成分とする単量体混合物を共重合させてなる(メタ)アクリル樹脂(A)と、イソシアネート基を複数有するポリイソシアネート化合物(B)とより構成されている。上記水酸基含有(メタ)アクリレートの水酸基は1級水酸基であり、(メタ)アクリル樹脂(A)の水酸基価は125～145である。塗料組成物中には3個以上の水酸基を有するラクトンポリオール(C)を含有することが好ましい。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 4 0 9 1 4 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [3 9 2 0 0 7 5 6 6]

1. 変更年月日 1 9 9 9 年 1 月 6 日

[変更理由] 名称変更

住所変更

住 所 愛知県西加茂郡三好町大字打越字生賀山 1 8 番地

氏 名 ナトコ株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018267

International filing date: 08 December 2004 (08.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-409145
Filing date: 08 December 2003 (08.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 10 February 2005 (10.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse